

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-139515

(43)Date of publication of application : 27.05.1997

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 07-296829

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 15.11.1995

(72)Inventor : UMEMOTO TETSUMASA
KAJIWARA KEI

(54) TRANSPARENT CONDUCTING FILM ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode having low sheet resistance, texture structure, and plasma resistance and, in particular, an electrode for a solar cell.

SOLUTION: This electrode consists of a first transparent conducting film 3 having texture structure on an optically transparent insulating substrate 1, a second transparent conducting film 4 having conductivity higher than the first transparent conducting film 3, and a third transparent conducting film 5 which is laminated on the second transparent conducting film 4 and has plasma resistance. The light incidence is in the order of the optically transparent substrate 1, the first transparent conducting film 3, the second transparent conducting film 4, and the third transparent conducting film 5. The refractive indexes increase in this order. The electrode exhibits low sheet resistance value and improved effect of use efficiency of light. In particular, series resistance can be reduced and excellent photoelectric conversion characteristic can be obtained in an integrated type solar cell.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-139515

(43) 公開日 平成9年(1997)5月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04			H 0 1 L 31/04	M H

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-296829

(22) 出願日 平成7年(1995)11月15日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 梅本 哲正

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 梶原 慶

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 梅田 勝

(54) 【発明の名称】 透明導電膜電極

(57) 【要約】

【課題】 シート抵抗が低く、テクスチャ構造を持ち、耐プラズマ性を有する透明導電膜電極を提供し、特に、太陽電池用透明導電膜電極を提供する。

【解決手段】 透光性絶縁基板1上にテクスチャ構造をもつ第一透明導電膜3と、該第一透明導電膜3上に積層した第一透明導電膜よりも高い導電性をもつ第二透明導電膜4と、該第二透明導電膜4上に積層した耐プラズマ性を有する第三透明導電膜5からなり、光の入射が透光性基板1、第一透明導電膜3、第二透明導電膜4、第三透明導電膜5の順であり、屈折率が同順に大きくなることを特徴とする透明導電膜電極であり、該透明導電膜電極は低いシート抵抗値と光の利用効率向上効果を奏し、特に、集積型太陽電池において直列抵抗を低く抑えることができ、良好な光電変換特性を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光入射側から透光性基板、第一透明導電膜、第二透明導電膜の順に積層され、第一透明導電膜はテクスチャ構造を有し、第二透明導電膜は第一透明導電膜よりも高い導電性を有することを特徴とする透明導電膜電極。

【請求項2】 第一透明導電膜が錫酸化物、第二透明導電膜がインジウムスズ酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜電極。

【請求項3】 透光性基板、第一透明導電膜、第二透明導電膜の順に屈折率が大きくなることを特徴とする請求項1、2に記載の透明導電膜電極。

【請求項4】 光入射側から透光性基板、第一透明導電膜、第二透明導電膜、第三透明導電膜の順に積層され、第一透明導電膜はテクスチャ構造を有し、第二透明導電膜は第一透明導電膜よりも高い導電性を有し、第三透明導電膜は耐プラズマ性を有することを特徴とする透明導電膜電極。

【請求項5】 第一透明導電膜が錫酸化物、第二透明導電膜がインジウムスズ酸化物、第三透明導電膜が亜鉛酸化物であることを特徴とする請求項4に記載の透明導電膜電極。

【請求項6】 透光性基板、第一透明導電膜、第二透明導電膜、第三透明導電膜の順に屈折率が大きくなることを特徴とする請求項4、5に記載の透明導電膜電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は透明導電膜電極、特に太陽電池用の透明導電膜電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 透明導電膜電極の主要な用途として太陽電池が挙げられる。太陽電池の中で非晶質シリコン太陽電池（以下、a-Si太陽電池と記す）に用いる透明導電膜電極として、従来、 SnO_2 が用いられていた。その理由としては、透明導電膜電極の上に非晶質光電変換層を形成する際、原料ガスをグロー放電によるプラズマCVD法で行うので、透明導電膜電極には耐プラズマ性を有する SnO_2 が適当であるからである。

【0003】 また、a-Si太陽電池は、モジュール構造として集積型構造に用いられることが多い。図4に、a-Si太陽電池の集積型構造を示す。41は透光性絶縁基板、42は透明導電膜電極、43は非晶質光電変換層、44は裏面電極である。集積型構造はセルを短冊上のユニットに分割し、各ユニット間を透明導電膜電極42と裏面電極44で直列接続している。このような集積型構造のa-Si太陽電池の特性を向上させるにはユニットの直列抵抗を低く抑えることが必要であり、このためには透明導電膜電極42のシート抵抗を低く抑えなければならなかった。

【0004】 しかしながら、 SnO_2 は導電率が低く、

シート抵抗値を下げるためには SnO_2 の膜厚を厚くする方法が考えられるが、この方法は SnO_2 を形成する常圧CVD装置の長さが数十mと長くなるためにあまり実用的ではなかった。

【0005】 逆に、導電率が高い透明導電膜としてはITO（インジウムスズ酸化物）が従来から知られているが、ITOには耐プラズマ性がなく、非晶質光電変換層を原料ガスのグロー放電によるプラズマCVD法で積層するとITOが変質する問題があった。

【0006】 そこで特開昭59-58874号公報に示されるようなガラス/ITO（60～180nm）/ SnO_2 （20nm）の順に積層する方法が提案された。この方法では高導電性をもつITOと耐プラズマ性 SnO_2 を組み合わせることにより高導電性と耐プラズマ性の2つを兼ね備えることができる。また、同公報ではa-Si太陽電池に適用しており、光電変換効率を鑑みると、ITO膜厚が60～90nm、 SnO_2 膜厚が8～20nmがよいと記載されている。

【0007】 また、近年、太陽電池において光電変換効率の効率化を図る要素技術として、表面に凹凸を形成することによって光散乱による光閉じ込め効果を得る検討がなされている。例えば、単結晶Siなどの結晶質光電変換層を用いる太陽電池の場合は、結晶質光電変換層の表面を薬品によるエッチングによってテクスチャ構造を形成している。

【0008】 また、透明導電膜電極に使用される SnO_2 は、CVD法で形成する際にできる表面ヘイズを制御することによってテクスチャ構造を有することができ、そのテクスチャ構造の凹凸の仕方は膜厚とヘイズ率に依存することが知られている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来の透明導電膜電極は、特開昭59-58874に示されるITO/ SnO_2 の2層構造の透明導電膜電極においてもテクスチャ構造が記載されていないように、いまなお光の利用効率が不十分であった。透明導電膜電極において光の利用効率が不十分であることは、太陽電池においては光電変換効率の低下となる。

【0010】 また、テクスチャ構造を有する SnO_2 単層の透明導電膜電極の場合では、上記に記載したようにシート抵抗を下げる方法が実用的ではないという問題がある。

【0011】 また、複層に積層した従来の透明導電膜電極では、各層の屈折率についての考慮がなされていないので光の反射を抑えることができず、光の利用効率の向上が不十分であった。

【0012】 以上をまとめると、本発明ではシート抵抗が低く、光の利用効率を高める製造上実用的な透明導電膜電極を提供することを目的とする。また、本発明は、特に太陽電池用として、シート抵抗が低く、光の利用効

率を高め、耐プラズマ性を有する透明導電膜電極を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に記載の透明導電膜電極は、光入射側から透光性基板上に第一透明導電膜、第二透明導電膜の順に積層され、第一透明導電膜はテクスチャ構造を有し、第二透明導電膜は第一透明導電膜よりも高い導電性を有することを特徴とする。

【0014】上記請求項1に記載の透明導電膜電極では、光の入射側に一番近いところにテクスチャ構造をもつことによって、テクスチャ構造での光散乱による光閉じ込め効果を最大限に生かすことができる。

【0015】また、請求項1に記載の透明導電膜電極は、第一透明導電膜として錫酸化物、第二透明導電膜としてインジウムスズ酸化物であることが望ましい。

【0016】また、請求項4に記載の透明導電膜電極は、光入射側から透光性基板上に第一透明導電膜、第二透明導電膜、第三透明導電膜の順に積層され、第一透明導電膜はテクスチャ構造を有し、第二透明導電膜は第一透明導電膜よりも高い導電性を有し、第三透明導電膜は耐プラズマ性を有することを特徴とする。

【0017】また、請求項4に記載の透明導電膜電極では、第一透明導電膜として錫酸化物、第二透明導電膜としてインジウムスズ酸化物、第三透明導電膜として亜鉛酸化物であることが望ましい。

【0018】特に、上記請求項4に記載の透明導電膜電極は、通常、非晶質光電変換層をプラズマCVD法で作成するa-Si太陽電池用として有用である。

【0019】また、請求項3、6に記載の透明導電膜電極では透光性基板、第一透明導電膜、第二透明導電膜、第三透明導電膜と光の入射した順に屈折率が大きくなることを特徴とする。これによって、透明導電膜電極に入射した光の反射を抑える。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、a-Si太陽電池用の透明導電膜電極の場合について説明する。

【0021】図1に、本発明に係る透明導電膜電極を示す。1は透光性絶縁基板、2はSiO₂膜、3はSnO₂膜、4はITO膜、5はZnO膜である。本実施例では三層構造の透明導電膜電極として、テクスチャ構造を有する第一透明導電膜にSnO₂膜3を用い、高い導電率を有する第二透明導電膜にITO膜4を用い、耐プラズマ性を有する第三透明導電膜にZnO膜5を用いている。また、SiO₂膜2は本実施例での第一透明導電膜を製造する工程において500℃程度の温度を使用するため、透光性絶縁基板1に含まれるNa等の不純物が第一透明導電膜のSnO₂膜3に移動してこないようにするためである。

【0022】SnO₂膜3はテクスチャ構造の光散乱

による光閉じ込め効果を持たせるため、本実施例では厚さ1μm程度、ヘイズ率12～15%としている。また、テクスチャ構造の光散乱による光閉じ込め効果を十分に生かすのに最適なSnO₂の膜厚は0.7～1μm程度である。

【0023】a-Si太陽電池は、製造コスト等の面からプラズマCVD法が用いられており、ZnO膜5は、非晶質光電変換層をプラズマCVD法で形成する時に、耐プラズマ性のないITO膜4を変質させないために必要である。尚、ITO膜4がプラズマ雰囲気さらされない場合は、必ずしも必要ではない。

【0024】また、透明導電膜の屈折率は通常SnO₂、ITO、ZnO膜ともに1.9前後であるが、作製条件、組成比などの制御により1.8～2.0程度の範囲に変化させることが可能である。そこでSnO₂膜3は作製条件の変更によって屈折率を1.8に、ITO膜4は屈折率を1.9のままに、ZnO膜5はO₂分圧を変更することによって屈折率を2.0とした。こうすることにより、透光性絶縁基板1、SnO₂膜3、ITO膜4、ZnO膜5と、光入射の順に屈折率が大きくなることになり、入射した光の反射を抑える効果も持つ。

【0025】ここで透光性絶縁基板1にはガラス、ポリイミド等を適宜選択し利用することができる。テクスチャ構造を有する第一透明導電膜としてはZnOも用いることができる、また耐プラズマ性を有する第三透明導電膜としてはSnO₂も用いることができるが、耐プラズマ性においてZnOの方がSnO₂より優れているためZnOを用いることが望ましい。

【0026】次に、本発明に係る透明導電膜電極の製造方法を説明する。

【0027】透光性絶縁基板1として厚さ1mm、屈折率1.5のガラス基板を用い、その片面に屈折率1.5のSiO₂膜2を100nmの厚さに常圧CVD法で積層する。この時、基板温度は500℃にする。

【0028】この上に、ヘイズ率12%～15%のテクスチャ構造を持つ第一透明導電膜としてSnO₂膜3を1μmの厚さに常圧CVD法で積層する。原料ガスとしてSnCl₄を25l/min、ドーピングガスはHFを1l/min、酸化反応させるためH₂Oを0.2l/min流す。通常ではH₂Oは0.1l/minにして屈折率が1.9のSnO₂膜を作製するが、本実施例ではH₂Oの供給量を0.2l/minに増やすことによって屈折率1.8に下げたSnO₂膜3を作製する。この時の基板温度は500℃で、シート抵抗値は12Ω/□である。

【0029】次に第一透明導電膜より高い導電性を持つ第二透明導電膜としてITO膜4をDCマグネトロンスパッタ法で、300nmの厚さに積層する。この時の基板温度は200℃、酸素分圧は1%で、ITO膜4だけのシート抵抗は7Ω/□、屈折率は1.9である。

【0030】この上に耐プラズマ性の性質を持つ第三透明導電膜層としてZnO膜5をDCまたはRFマグネトロンスパッタ法で50nmの厚さに積層する。この時の基板温度は200℃で、ZnO膜5だけのシート抵抗は200Ω/□である。またZnO層の屈折率を上げるために通常O₂を導入していたものを、O₂分圧0として屈折率を2.0にする。

【0031】以上のようにして作製された三層構造の透明導電膜電極の全体のシート抵抗値は4Ω/□で、これは各層のシート抵抗の並列成分和に帰因している。また透光性基板1、SnO₂膜3、ITO膜4、ZnO膜5の順に、つまり光の入射方向の順に屈折率が大きくなるようにすることで、入射した光の反射を抑えることができる。

【0032】また、前述したようにSnO₂膜3の作製プロセスでの温度は500℃程度で、ITO膜4の作製プロセスでの温度は200℃程度である。ITO膜4を作製する前に高温プロセスでSnO₂膜3を成膜することによって、ITO膜4は高温プロセスにさらされることがないため、結晶欠陥、酸化等の問題が生じず、また工程の連続処理を行った時に製造潜熱を利用することができるので製造に使用するエネルギーをロスすることなく製造できるのでコスト的にも有利である。

【0033】（実施例1）以下、本発明に係る透明導電膜電極を使用した集積型のa-Si太陽電池の製造方法を図2に示す。図1と同一部材には、同一符号を記す。6は上述した三層構造の透明導電膜電極（SnO₂/ITO/ZnO）を示す。

【0034】まず、透光性基板1上に上述した方法で3層構造の透明導電膜電極6を積層する。以上の工程終了後の断面図を図2（a）に示す。

【0035】次に、レーザ光を照射して透明導電膜電極6の第1スクライプの溝を形成し、パターンニングを施す。この時照射するレーザ光は、Nd:YAGレーザ、エキシマレーザのいずれでも良いが、保守が簡便でランニングコストが安いYAGレーザが工業的に優位である。以上の工程終了後の断面図を図2（b）に示す。

【0036】次に、p-i-nの三層から成り立っている非晶質光電変換層7の作製方法については説明する。まずは、p層を12nmの厚さに積層するために、プラズマCVD装置中に基板を置き、基板温度を200℃まで昇温する。反応ガスとしてモノシランガスを30sccm、メタンガスを89sccm、水素ガスを150sccm、ドーピングガスとして水素希釈の1%ジボランガスを10sccmを流す。この時の圧力条件は0.22Torrである。続いてi層を400nmの厚さに積層する。この時、基板温度は200℃に保持し、反応ガスとしてモノシランガスを60sccm、水素ガスを20sccm流す。この時の圧力条件は0.18Torrである。続いてn層を100nmの厚さに積層する。基

板を200℃に保持し、反応ガスとしてモノシランガスを60sccm、水素ガスを3sccm、ドーピングガスとして水素希釈の0.3%ホスフィンガスを18sccm流す。この時の圧力条件は0.22Torrである。以上のように非晶質光電変換層7を積層した後の断面図を図2（c）に示す。本実施例では非晶質シリコン（a-Si:H）によるp-i-n接合を用いた太陽電池の実施例を挙げたが、非晶質半導体材料として非晶質シリコンゲルマニウム（a-SiGe:H）、非晶質シリコンカーバイド（a-SiC:H）、非晶質シリコン錫（a-SiSn:H）などのa-Si系半導体があり、これらを用いてもよい。

【0037】次に、レーザビームを照射して第2スクライプの溝を形成し、パターンニングを施す。以上の工程終了後の断面図を図2（d）に示す。

【0038】次に、光の長波長側を反射するとともに裏面電極としてのZnO層9を50nmの厚さでスパッタ法により積層し、続いて裏面反射金属膜としてAg層10を500nmの厚さでスパッタ法により積層する。ここでZnO及びAgの積層はスパッタ法で行ったが、この方法に限定されるものではなく、例えば蒸着法により積層することも可能であり、或は一方をスパッタ法で積層し、もう一方を蒸着法で積層することも可能である。以上の工程終了後の断面図を図2（e）に示す。

【0039】最後に、レーザビームを照射して第3スクライプの溝を形成してパターンニングを施し、ユニットセルに分離して集積型a-Si太陽電池を形成する。ここで、ユニットセルに分離する方法はレーザビームに限られるわけではなく、スクリーン印刷法でパターンを形成し、エッチングによってユニットに分離しても良い。以上の工程終了後の断面図を図2（f）に示す。

【0040】本発明による300×300mmサイズの集積型のa-Si太陽電池の特性は、AM1.5（100mW/cm²）において、短絡電流：0.522A、開放電圧26.4V、曲線因子：0.72、変換効率：11%であった。

【0041】（実施例2）また、他の実施例としてタンデム型構造の集積型のa-Si太陽電池の製造方法について図3に示す。図2と同一部材には同一符号を記す。

【0042】透光性絶縁基板1に透明導電膜電極6を積層し、レーザ光を照射して透明導電膜電極のパターンニングを施すまでは、実施例1の図2（b）と同じである。以上の工程終了後の断面図を図3（a）に示す。

【0043】この上に第一段目非晶質光電変換層8aのp層を10nmの厚さに積層する。その積層方法は、プラズマCVD装置中に基板を置き、基板温度を200℃まで昇温して行う。反応ガスとしてモノシランガスを30sccm、メタンガスを35.6sccm、水素ガスを160sccm、ドーピングガスとして水素希釈の0.6%ジボランガスを0.06sccmを流す。この

時の圧力条件は0.22torrである。続いて第1段目のi層を130nmの厚さに積層する。この時、基板温度は200℃に保持し、反応ガスとしてモノシランガスを60sccm、水素ガスを20sccm流す。この時の圧力条件は0.18torrである。続いて第一段目のn層を100nmの厚さに積層する。基板を200℃に保持し、反応ガスとしてモノシランガスを60sccm、水素ガスを20sccm、ドーピングガスとして水素希釈の2%ホスフィンガスを0.35sccm流す。この時の圧力条件は0.22Torrである。以上

のように第一段目非晶質光電変換層8aを積層した後の断面図を図3(b)に示す。
【0044】次に第一段目非晶質光電変換層8aの上に、第二段目非晶質光電変換層8bの積層する。第2段目のp層とi層を第1段目と同じ条件で積層し、第2段目のn層を100nmの厚さに積層する。この時基板温度は200℃に保持し、反応ガスはモノシランガスをモノシランガスを30sccm、水素ガスを160sccm、ドーピングガスは水素希釈の0.6%ホスフィンガスを10sccmで流す。この時の圧力条件を0.22

torrである。以上までの工程終了後の断面図を図3(c)に示す。
【0045】以下、実施例1の図2(d)～(f)と同様にして集積型のa-Si太陽電池を形成する。それらの集積型のa-Si太陽電池の工程断面図を図3(d)～(f)に示す。

【0046】本発明による300×300mmサイズの集積型のa-Si太陽電池の特性は、AM1.5(100mW/cm²)において、短絡電流:0.309A、開放電圧44.4V、曲線因子:0.72、変換効率:11%であった。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、光の入射側から透光性基板、テクスチャ構造を有する第一透明導電膜、第一透明導電膜より導電性の高い第二透明導電膜の順に積層することによって、シート抵抗値が小さく、光利用率*

*の高い透明導電膜電極を提供することができる。

【0048】また、上記透明導電膜電極の第二透明導電膜の上に、耐プラズマ性を有する第三透明導電膜を積層することによって、シート抵抗値が小さく、光利用率の高く、耐プラズマ性を有する三層構造の透明導電膜電極を提供することができるので、特に、集積型の太陽電池においてユニットの直列抵抗を低く抑えることができ、良好な光電変換特性を得ることが可能となる。

【0049】また、透明導電膜電極を光入射側から順に屈折率が大きくなるように積層することにより、光の反射率を低下させることより光の利用効率を図ることができ、特に、太陽電池においては、光電変換効率の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る三層構造をもつ透明導電膜電極の断面図である。

【図2】本発明に係る透明導電膜電極を用いた集積型のa-Si太陽電池の製造工程の断面図である。

【図3】本発明に係る透明導電膜電極を用いたタンデム型の構造を有する集積型のa-Si太陽電池の製造工程の断面図である。

【図4】a-Si太陽電池の集積型構造の断面図である。

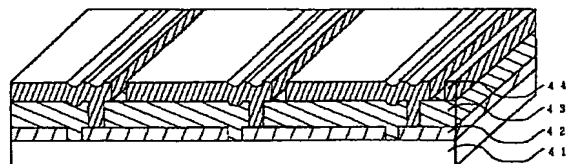
【符号の説明】

- | | |
|----|--------------------------------------|
| 1 | 透光性絶縁基板 |
| 2 | SiO ₂ 膜 |
| 3 | SnO ₂ 膜 |
| 4 | ITO膜 |
| 5 | ZnO膜 |
| 6 | 三層透明導電膜電極(SnO ₂ /ITO/ZnO) |
| 7 | 非晶質光電変換層 |
| 8a | 第一段目非晶質光電変換層 |
| 8b | 第二段目非晶質光電変換層 |
| 9 | ZnO層 |
| 10 | Ag層 |

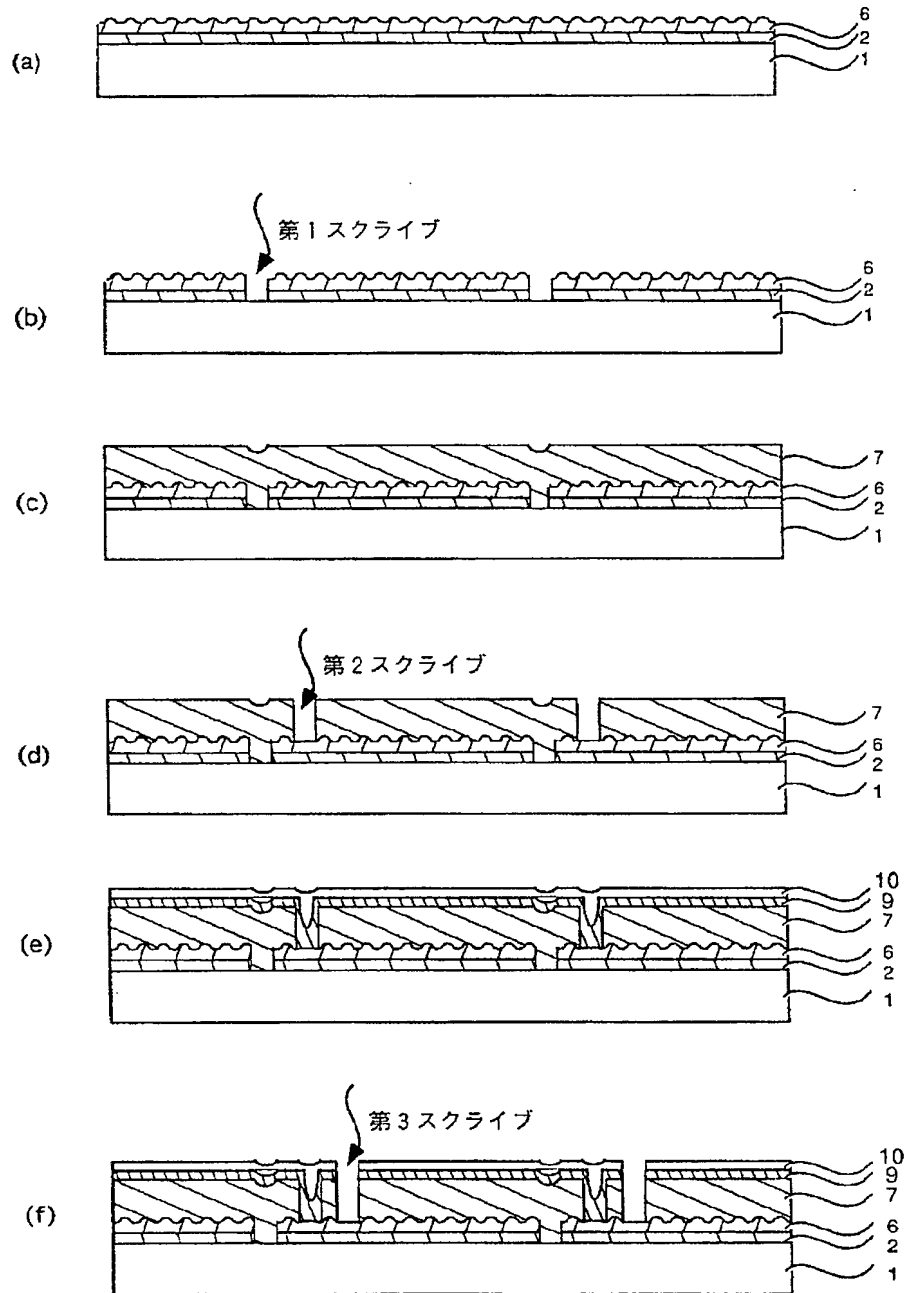
【図1】



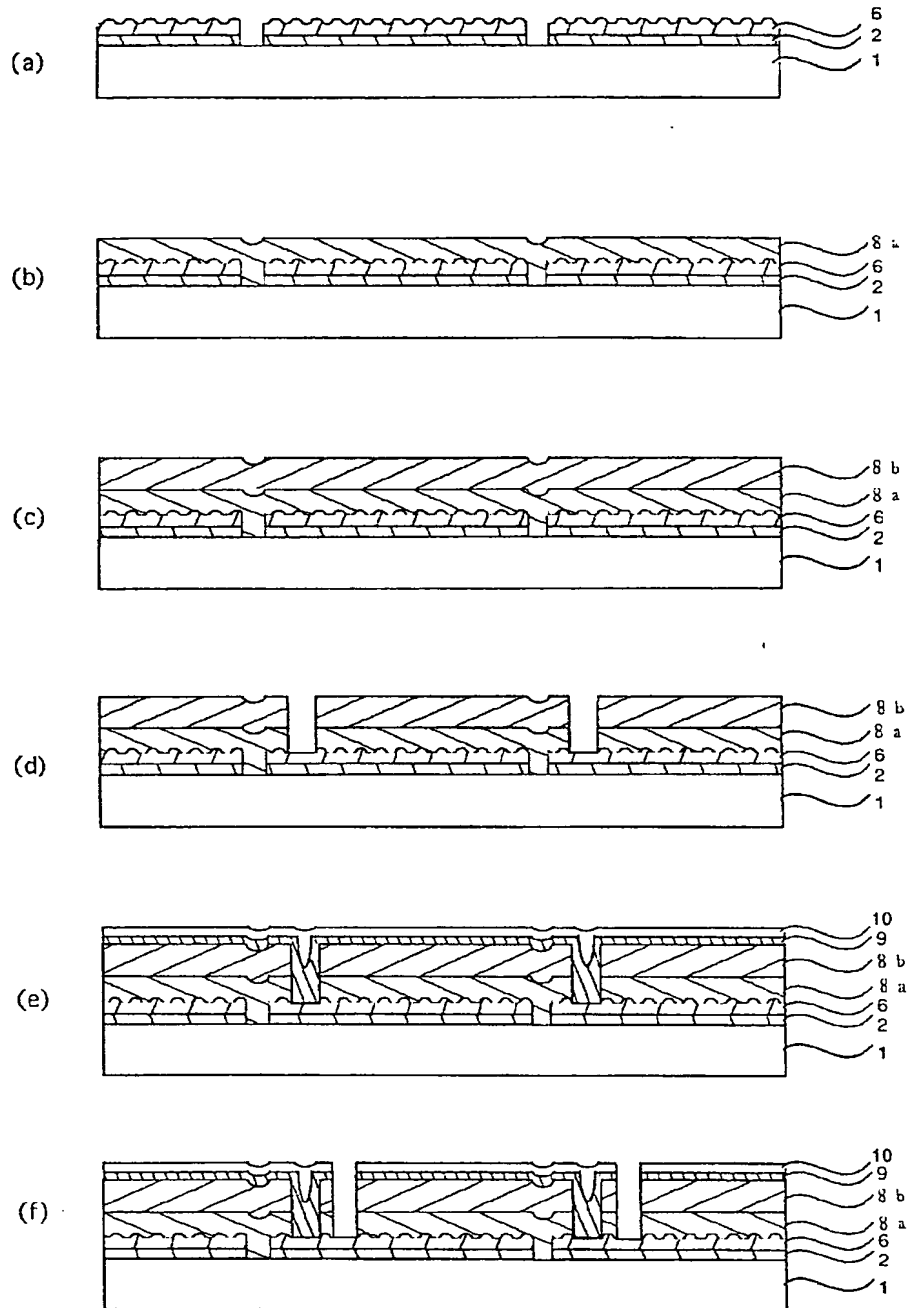
【図4】



【図2】



【図 3】



THIS PAGE BLANK (USPTO)